

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-19648

⑮ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)1月23日

G 03 C 1/485
1/035
1/047915-2H
7915-2H
7915-2H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全13頁)

⑭ 発明の名称 直接ポジハロゲン化銀写真感光材料

⑯ 特 願 平2-123713

⑰ 出 願 平2(1990)5月14日

⑱ 発 明 者 三 宵 剛 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

⑲ 出 願 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

⑳ 代 理 人 弁理士 高 月 亨

明 細 書

1 発明の名称

直接ポジハロゲン化銀写真感光材料

2 特許請求の範囲

1. 支持体の少なくとも一方の面上に、少なくとも1層の直接ポジハロゲン化銀乳剤層を有する直接ポジハロゲン化銀写真感光材料において、該直接ポジハロゲン化銀乳剤層の少なくともいずれか1層を構成するハロゲン化銀乳剤のハロゲン化銀粒子は単分散性であり、かつ該ハロゲン化銀乳剤層中にデキストランを含有し、かつ該直接ポジハロゲン化銀写真感光材料を構成する親水性コロイド層のいずれか少なくとも1層は、少なくとも1つのビニルスルホン系硬膜剤で硬化されていることを特徴とする直接ポジハロゲン化銀写真感光材料。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は直接ポジハロゲン化銀写真感光材料に関し、詳しくは高集中度で、かつ画質に優れる直接

ポジ型ハロゲン化銀写真感光材料に関するものである。

〔発明の背景〕

通常、ハロゲン化銀写真感光材料を該感光材料の感光域の光によって露光し、現像すると、黒化濃度は露光量の増加に伴って増大し、ある露光量で極大値に達するが、更に露光量を増加した場合、黒化濃度が低下する現象がみられる。この現象は、ソラリゼーションと呼ばれている。

従って黒化濃度が極大値に達するような適当なカブリを予めハロゲン化銀乳剤に光学的または化学的に与えておいた場合には、露光によりソラリゼーションが起こり、直接に陽画像を得ることができる。このような反転現象を利用した感光材料を、カブリ核破壊型の直接ポジ型ハロゲン化銀写真感光材料（以下、直接ポジ型感光材料と言う）と呼んでいる。

この種の直接ポジ型感光材料は、例えば各種写真の複写用などに用いられている。

従来のこの種の直接ポジハロゲン化銀写真感光

特開平4-19648(2)

材料には、いくつか解決すべき課題が残っている。その一つは、適切な高感度化の問題である。即ちこの種の感光材料中のハロゲン化銀乳剤としては、従来、粒径分布の広いハロゲン化銀粒子が多く用いられていた。このため、各粒径の粒子に対してすべて最適な化学増感がなされているとはいえず、よってそれぞれのハロゲン化銀粒子が本来所有している感度が十分に引き出されていなかった。

また、直接ポジハロゲン化銀写真感光材料の分野においても、他の感光材料と同様、高画質であることが要請される。例えば従来よりX線写真感光材料は、現像された銀画像を直接肉眼でみて情報源とする白黒写真であることから、この場合の画質即ち画像銀を形成する銀の色調、粒状性、解像力あるいは鮮鋭性などが極めて重要なファクターとなる。特に銀画像の色調は、画像のトーン(tone)を左右するものであり、得られる銀画像の低濃度部(D=1.0相当部)は、赤味あるいは黄赤味を帯びないで黒色調であることが診断上からも強く望まれている。

料において、該直接ポジハロゲン化銀乳剤層の少なくともいずれか1層を構成するハロゲン化銀乳剤のハロゲン化銀粒子は単分散性であり、かつ該ハロゲン化銀乳剤層中にデキストランを含有し、かつ該直接ポジハロゲン化銀写真感光材料を構成する親水性コロイド層のいずれか少なくとも1層は、少なくとも1つのビニルスルホン線硬膜剤で硬化されていることを特徴とする直接ポジハロゲン化銀写真感光材料によって、達成された。

以下、本発明について更に詳述する。

本発明の直接ポジ型ハロゲン化銀写真感光材料は、支持体の少なくとも一方の面上に、少なくとも1層の直接ポジハロゲン化銀乳剤層を有するものであるが、直接ポジハロゲン化銀乳剤層の少なくともいずれか1層は、次のようなハロゲン化銀乳剤から構成される。即ち、該ハロゲン化銀乳剤のハロゲン化銀粒子は単分散性であり、かつ、該ハロゲン化銀乳剤は、デキストランを含有する。以下このような乳剤を適宜「本発明の乳剤」と称することもある。

従って、直接ポジハロゲン化銀写真感光材料も、X線写真画像を複写して保存する場合など、上記と同様のことが要請される。

従来より各種の感光材料の分野において、上述したこれらの障害に対しては、物性向上面からのアプローチ、あるいは色調剤による改良など、数多くの提案がなされているが、いずれも写真特性上への負荷を招くなどして十分とはいえない。

(発明の目的)

本発明の目的は、上述の問題点を解決して、十分に高感度化を達成でき、かつ画質が良好で、現像後の例えば銀色調に優れる直接ポジハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

(発明の構成)

本発明者は、上述したような実状から種々検討結果、本発明の目的が以下の構成により達成されることを見出し、本発明をなすに至った。

即ち、上記目的は、支持体の少なくとも一方の面上に、少なくとも1層の直接ポジハロゲン化銀乳剤層を有する直接ポジハロゲン化銀写真感光材

本明細書において、単分散性とは、粒径に関する変動係数が0.20以下であることをいう。即ち、標準偏差Sは

$$S = \sqrt{\frac{\sum (\bar{r} - r_i)^2 n_i}{\sum n_i}}$$

で与えられ、変動係数VCは

$$VC = \frac{S}{\bar{r}}$$

で与えられる。 r_i はハロゲン化銀粒子の粒径、 \bar{r} は平均粒径であり、変動係数は粒径の標準偏差を平均粒径で割ったものである。よって本明細書における乳剤の単分散性は、 $S/\bar{r} \leq 0.20$ で定められる。なお単に単分散性と言う場合、それは実質的に単分散であることを意味する。

ここでいう粒径とは、球状のハロゲン化銀粒子の場合にはその直径であり、球状以外の形状の粒子の場合には、等しい体積の球に換算したものの直径である。

粒径は、遠心分離型ストークス径測定器で求めることができ、また電子顕微鏡写真で測定するこ

特開平4-19648(3)

とができる。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、支持体の少なくとも一方の面に少なくとも1層の直接ポジ型ハロゲン化銀乳剤層を有しておればよく、従って、多層構成の直接ポジ型感光材料でも、単層構成のものでもよい。単層であれば、この層の中に本発明の乳剤を含ませることになる。多層構成では、その内の少なくとも1層に本発明の乳剤が含まれていればよい。

乳剤層は、支持体の両面に形成することができる。その場合、本発明の乳剤の塗布が存在するのは、両面であっても、一方の面のみであってもよい。

本発明のハロゲン化銀乳剤、その他必要に応じて併用するその他の乳剤は、中性法、酸性法、アンモニア法のいずれを用いて調製してもよい。

また、シングルジェット法、ダブルジェット法、コントロールダブルジェット法等の混合法を用いることができるが、特にpH、pAg等をコントロールしながら粒子成長させるコントロールドダ

ブルジェット法が好ましい。

本発明の直接ポジ型ハロゲン化銀乳剤を構成するハロゲン化銀粒子は、結晶内部に無機減感剤を含有させたものであってもよい。

無機減感剤としては、周期表第Ⅳ族の可溶性金属塩の例えばロジウム塩、イリジウム塩などが挙げられる。これらの可溶性塩は、ハロゲン化銀1モル当たり好ましくは 10^{-2} ～ 10^{-3} モルの範囲で添加してよく、より好ましくは 10^{-3} ～ 10^{-4} モルでハロゲン化銀粒子調製時に水溶液として乳剤に添加するのが好ましい。

ハロゲン化銀粒子を、コア/シェル型粒子として乳剤を得ることもでき、この場合、コアハロゲン化銀のハロゲン組成としては、塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀のいずれでもよいが、塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、塩沃臭化銀が好ましく、特に0～80モル%の臭化銀を含む沃臭化銀が好ましい。

晶癖としては、立方晶、14面体、8面体、球状、じゃがいも形などいずれでもよい。

シェルハロゲン化銀のハロゲン組成は、コアハロゲン化銀よりも溶解度積の小さいものが好ましく、また、好ましくは臭化銀あるいは沃臭化銀である（沃臭化銀の場合は沃化銀が6モル%以下であるのが好ましい）。コアに対するシェルの比率としては、モル比として1:100～10:1が一般的で好ましく、より好ましくは1:10～5:1である。

シェル形成後のハロゲン化銀粒子の晶癖としては、立方晶、14面体、8面体、球状、じゃがいも形のいずれでもよく、粒径としては0.1～2.0 μ mが好ましく、0.15～1.0 μ mであることがより好ましい。

本発明に用いる直接ポジ型ハロゲン化銀乳剤は適当なカブリを付与されるが、これは一般に、ハロゲン化銀乳剤に対して還元剤と金化合物を用いることにより形成できる。チオ硫酸塩及び/またはチオシアン酸塩から選ばれた少なくとも1つ以上の化合物を共存せしめてカブラせるか、あるいは還元剤と金化合物とによってカブラせた後チオ

硫酸塩及び/またはチオシアン酸塩より選ばれた少なくとも1つ以上の化合物を含有せしめることにより、更に良好なカブリが付与される。

本発明では、例えば上記方法によりカブリが付与されるが、カブリを付与する前に水溶性沃化物をハロゲン化銀乳剤に添加することにより良好な抜けを得ることができる。水溶性沃化物としてはアンモニウム、カリウム、リチウム、ナトリウム等の沃化物が挙げられ、好ましい添加量はハロゲン化銀1モル当たり水溶性沃化物1～10ミリモルである。添加量がこの範囲であると、これより少ない場合に比し、抜けが良好であり、また、これより多い場合に比し、充分な最高濃度が得られ、また保存中に濃度が低下しない。

ハロゲン化銀をカブラせる条件は広範囲に変更可能であるが、pHは一般に好ましくは5.5～9の範囲内であり、より好ましくはpH6～7にある。またpAgは一般に好ましくは6.5～8.5の範囲内であり、温度は一般に好ましくは40℃～100℃で、より好ましくは50℃～70℃の範囲である。

特開平4-19648(4)

カプらせる間のハロゲン化銀粒子を懸濁させるゼラチンの如き親水性保護コロイドは、ハロゲン化銀1モル当たり、好ましくは30～200グラムの割合で用いられる。

本発明においてカブリ付与に用いることができる還元剤としては、ホルマリンの如きアルデヒド化合物、ヒドラジン、トリエチレンテトラミン、チオ尿素ジオキサイド、イミノアミノメタン、スルフィン酸の如き有機アミン化合物等の有機還元剤、塩化第一錫の如き無機還元剤、またはアミノボランのような還元剤等を好適なものとして挙げることができる。

用いられる還元剤の濃度はハロゲン化銀粒子、適用目的等により種々変更してよく、更に還元剤の種類により異なるが、一般に好ましくはハロゲン化銀モル当たり0.001～1.00ミリモルの範囲内である。

また本発明においてカブリ付与に使用することができる金化合物は、通例1価または3価の可溶性金塩であり、例えば塩化金酸、チオシアン酸金、

クロル金酸ナトリウム、クロル金酸カリウム、ブロム金酸カリウム、ヨード金酸カリウム、金シアン化カリウム、金チオシアン化カリウム、チオマレイン酸金ナトリウム、金チオグルコース等を用いることができる。

この金化合物の使用量は、ハロゲン化銀粒子のサイズ組成あるいは適用目的等により変化してよいが、一般に好ましくはハロゲン化銀1モル当たり0.0001～0.1ミリモルの範囲内であり、より好ましくは0.005～0.05ミリモルの範囲内であって、低濃度で用いる場合に良い結果が得られる。

また本発明に使用することができるチオ硫酸塩、チオシアン酸塩の具体例としては、チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウム、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸アンモニウム、或いはこれらの錯塩等を好適なものとして挙げることができ、これら化合物は、一般に好ましくはハロゲン化銀1モル当たり0.0003～10.0ミリモルの範囲で用いられ、より好ましくは0.005～0.5ミリモルで使用される。これらチオ硫酸塩、チオシアン酸塩の

塩類を使用する時期は、還元剤及び金によりカブリを与える前またはカブリ形成中、あるいはカブリ形成後でもよいが、その使用時期により必要使用量は変化し、特にカブリ形成後に添加する場合は一般に増量が必要である。

次に本発明の乳剤が構成する直接ポジハロゲン化銀乳剤層は、2層以上の場合その少なくとも1層は、デキストランを含有するものである。

本発明においてデキストランとしては各種のものをを用いることができるが、好ましく使用されるデキストランは、ロイコノストック、メゼンテロイデス等のデキストラン生産菌、またはこれらの菌の培養液より分離したデキストランシュクラゼを蔗糖液に作用して得られるネイティブデキストランを、酸、アルカリ、酵素等による部分分解重合法によって、分子量を低下させたものである。本発明に用いるデキストランの好ましい重量平均分子量は10,000から300,000、より好ましくは15,000から100,000、更に好ましくは20,000から70,000である。

本発明に用いるデキストランは、好ましくは、含有させる直接ポジハロゲン化銀乳剤中の全バインダーの5～50の重量%、とりわけ30～40重量%になるように添加するのが好ましい。

また、直接ポジハロゲン化銀乳剤層に隣接する非感光性ゼラチン層にも、デキストランを含有せしめることにより、更によい結果を得ることができる。

本発明において、デキストランは、感光材料の最外層に設けられる非感光性ゼラチン層にも添加してよく、これら非感光性ゼラチン層へ添加する場合、その添加量は、使用される添加層のバインダー量当たり30重量%以下であることが好ましい。

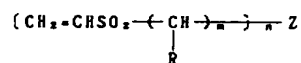
該デキストランをハロゲン化銀乳剤に添加する時期は、いつでもよいが、化学熟成後の塗布前が適当である。

次に、本発明の直接ポジハロゲン化銀写真感光材料を構成する親水性コロイド層のいずれか少なくとも1層は、ビニルスルホン系の硬膜剤で硬化されているが、以下この硬膜剤について説明する。

特開平4-19648 (5)

本発明に用いることができるビニルスルホン系硬膜剤は任意であるが、好ましくは、1分子中に、ビニルスルホン基を少なくとも2つ以上持つ化合物である。特に本発明の効果をより大きくもたらしビニルスルホン系硬膜剤として、下記一般式〔I〕で表される化合物を挙げるることができる。

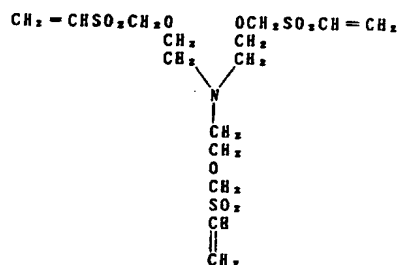
一般式〔I〕



一般式〔I〕中、Rは水素原子または低級アルキル基を表し、好ましくは水素原子、メチル基である。Zは酸素、窒素、硫黄原子の各原子を少なくとも1つ含むn個の基であって、Zに含まれる原子は酸素原子または窒素原子が好ましい。mは1または2、nは2または3である。

次に本発明に好ましく用いることができる一般式〔I〕で表される化合物の具体例を挙げる。しかし当然のことではあるが、以下例示に限定されるものではない。

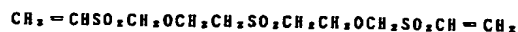
H - 6



H - 7



H - 8



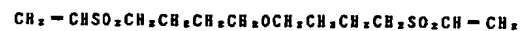
H - 9



H - 1



H - 2



H - 3



H - 4



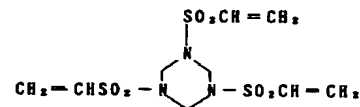
H - 5



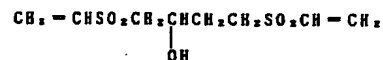
H - 10



H - 11



H - 12



H - 13

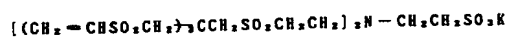


H - 14



特開平4-19648 (6)

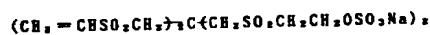
H - 15



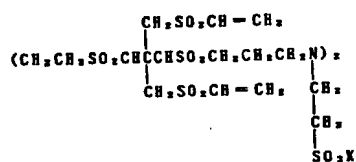
H - 16



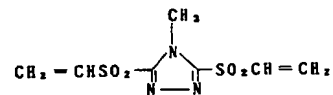
H - 17



H - 18



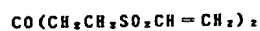
H - 19



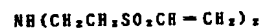
H - 20



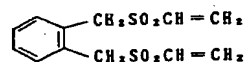
H - 21



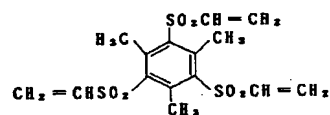
H - 22



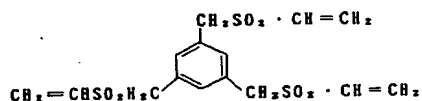
H - 23



H - 24



H - 25



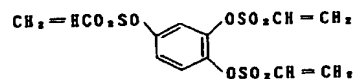
H - 29



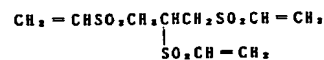
H - 30



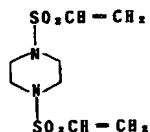
H - 26



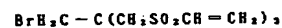
H - 31



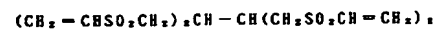
H - 27



H - 32



H - 33



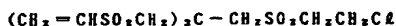
H - 28



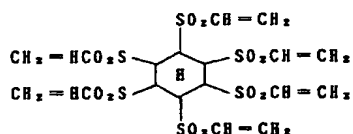
H - 34



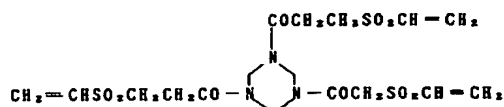
H-35



H-36



H-37



H-38



テロ原子で結合されたアルキル化合物、特公昭47-8736号に記載されているときスルホンアミド、エステル系化合物、特開昭49-24435号に記載されているとき1, 3, 5-トリス〔β-ビニルスルホニル〕-プロピオニル〕-ヘキサヒドロ-5-トリアジン、あるいは特開昭51-44164号に記載されているときアルキル系化合物等を含む。

なお、本発明に用いることができるビニルスルホン系硬膜剤は、上記した例示化合物に加えて、分子構造中に少なくとも3つビニルスルホン基を有する化合物に、ビニルスルホン基と反応する基ならびに水溶性基を有する化合物、例えばジエタノールアミン、チオグリコール酸、サルコシナトリウム塩、タウリンナトリウム塩を反応させて得られる反応生成物を含む。

本発明の感光材料を成するための直接ポジ型ハロゲン化銀乳剤には、他の写真用添加剤も添加することができる。安定剤として、例えば特公昭49-16053号、同49-12651号、特開昭48-6682

特開平4-19648(7)

使用するビニルスルホン系硬膜剤の使用量は、目的に応じて任意に選ぶことができる。通常は硬化すべき乾燥ゼラチン等の親水性コロイドに対して、好ましくは0.01~20wt%の範囲で使用できる。特に好ましくは0.05~10wt%の範囲で使用する。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料において、これらの硬膜剤を用いる層は特に限定されず、ハロゲン化銀乳剤層はもとより、非感光性層、例えばハレーション防止層、バック層、フィルタ層、中間層、保護層などの、いかなる親水性コロイド層（好ましくはゼラチン含有写真層）にも用いることができる。

本発明において、硬膜剤は単独で用いてもよく、あるいはビニルスルホン系硬膜剤を2種以上混合して用いてもよい。また従来公知の他の硬膜剤と併用して用いてもさしつかえない。

本発明に用いられる好ましいビニルスルホン系硬膜剤は、例えば独国特許1,100,942号に記載されているとき芳香族系化合物、特公昭44-29622号、同47-25373号に記載されているときへ

8号公報等に記載されたもの、或いはトリアゾール類、アザインデン類、ベンゾチアゾリウム化合物、メルカプト化合物、或いはカドミウム、コバルト、ニッケル、マンガン、亜鉛等の水溶性無機塩が含まれてもよい。

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤には、保護コロイドとして例えばゼラチン、ゼラチン誘導体、更にポリビニルアルコール、ポリビニルアクリレート、ポリビニルピロリドン、セルロースエーテル類、部分加水分解セルロースアセテート、特公昭49-20530号記載のエチレンオキシドをグラフト化したポリ(N-ヒドロキシアルキル)βアラニン誘導体の親水性ポリマーを含むことができる。更に乳剤用バインダーとして分散重合ビニル化合物も含有せしめうる。例えば、特公昭49-32344号に記載された活性剤の存在下に乳化重合した不飽和エチレン系モノマーのポリマーラテックス、特公昭49-20964号に記載された第2セリウム塩を使用して、水酸基を有する高分子化合物を不飽和エチレン系モノマーとグラフト化したポリ

特開平4-19648(8)

マーラテックス等を含有せしめることは、膜物性向上の点からも好ましいことである。

また乳剤技術の上からも、特公昭44-2523号、同44-9499号記載のように現像剤をプロテクトし含有せしめたり、膜物性向上のため高級脂肪酸例えば流動パラフィンや高級不飽和脂肪酸例えばステアリルアセトグリセライド等をプロテクトし含有せしめたり、更に目的に応じカラーカプラー、安定剤等もプロテクトし含有させることが可能である。

本発明に用いる直接ポジ型ハロゲン化銀乳剤には、その他公知の各種写真用添加剤を添加することができる。

公知の写真用添加剤としては、例えば下表に示したりサーチ・ディスクロージャーのRD-17643(1978年)及びRD-18716(1979年)に記載の化合物が挙げられる。

RD	17643	18716
	頁 分類	頁 分類
化学増感剤	23 III	648
増感色素	23 IV	648右-649左
現像促進剤	29 X XI	648-右上
カブリ防止剤	24 VI	649右下
安定剤	24 VI	649右下
フィルター染料	25~26 VII	649右~650左
増白剤	24 V	
硬化剤	26 X	651右
塗布助剤	26~27 XI	650右
界面活性剤	26~27 XI	650右
可塑剤	27 X II	650右
スベリ剤	27 X II	
スタチック防止剤	27 X II	650右
マット剤	28 X II	650右
バインダー	26 I X	651右

本発明の直接ポジ型ハロゲン化銀写真感光材料に用いられる支持体は、公知のものすべてを含み、例えば、ガラス、木、金属、フィルム、例えばセルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースナイトレート、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリスチレン等の合成または半合成高分子フィルム、或いはまた紙、バライタ塗布紙、ポリオレフィン塗布紙例えばポリエチレンまたはポリプロピレン塗布紙等(ポリオレフィン塗布紙は、電子衝撃処理により乳剤の接着性を良好ならしめることができる)の合成高分子を被覆した紙などである。

本発明の直接ポジ型ハロゲン化銀写真感光材料は、通常この種の感光材料に用いられる公知の方法により現像処理することができる。黑白現像液は、通常用いられる現像液、例えばハイドロキノ、1-フェニル-3-ピラゾリドン、N-メチル-p-アミノフェノールあるいはp-フェニレンジアミン等の単一またはこれらの2種以上を組

合わせて含有したものが用いられ、その他の添加剤は常用のものが使用できる。また、該感光材料がカラー用の場合には、通常用いられる発色現像法で発色現像することができる。

アルデヒド硬膜剤を含有する現像液もまた本発明の直接ポジ型ハロゲン化銀感光材料に使用することができ、例えばジアルデヒド類であるマレイックジアルデヒド、あるいはグルタルアルデヒド及びこれらの重亜硫酸ナトリウム塩などを含有した写真分野では公知の現像液を用いることもできる。

本発明の直接ポジ型ハロゲン化銀写真感光材料を処理する場合、全処理時間が20秒以上60秒未満であることは、好ましい態様である。より好ましくは20~60秒で、特に好ましくは50秒以下である。

本明細書において全処理時間とは、感光材料を像様露光後、自動現像機の感光材料挿入口である第1ローラーに挿入してから、現像槽、定着槽及び水洗槽を経て、乾燥部出口の最終ローラーに達するまでの時間をいう。

また、処理温度は好ましくは60℃以下で、より好ましくは20～45℃である。

下記に全処理時間の内訳について、その一例を示す。

処 理 工 程	処理温度 (℃)	処理時間 (秒)
押 入	—	1.2
現像+渡り	35	14.6
定着+渡り	33	8.2
水洗+渡り	25	7.2
スクイズ	40	5.7
乾 燥	45	8.1
計	—	45.0

以下余白

〔実施例〕

以下、本発明の実施例を詳細に説明する。なお当然のことではあるが、本発明は以下に述べる実施例に限定されるものではない。

実施例-1

下記処方により単分散乳剤を調製した。

(イ)

硝酸銀	170 g/AgX 1モル
アンモニア水 (28%)	当量
水	210 ml/AgX 1モル

(ロ)

ゼラチン	26 g/AgX 1モル
臭化カリウム	4.0 g/AgX 1モル
沃化カリウム	3.5 g/AgX 1モル
三塩化ロジウム	42 mg/AgX 1モル
水	900 ml/AgX 1モル

(ハ)

臭化カリウム	145 g/AgX 1モル
水	500 ml/AgX 1モル

(ニ)

酢酸 pH 6.0に中和する量

まず、40℃で(イ)液の1/10と(ロ)液を乳剤調製用の反応釜に同時に、回転数 300回転/分のプロペラ型攪拌器で攪拌しながら、15分間で添加した。次いで(イ)液の9/10と(ハ)液をダブルジェット法で添加した。

以上が粒子形成工程で、続いて過剰塩を取り去る脱塩工程に入る。

即ち、上記工程で得られたハロゲン化銀乳剤を40℃に保ち、ナフタレンスルホン酸ナトリウム塩のホルムアルデヒド樹脂(平均重合度4～6)を5 g/AgX 1モル、及びMgSO₄を8 g/AgX 1モル添加し、5分間攪拌し、その後放置した。その後、上澄液を排出し、ハロゲン化銀1モル当たり200ccの液量にした。次に40℃の純水を1.8ℓ/AgX 1モル加え、5分間攪拌した。(なおAgXはハロゲン化銀である。本明細 中において同じ)。

次いでMgSO₄を20 g/AgX 1モル加え、上記と同様に攪拌後静置し、上澄液を排除し、脱塩を行った。

攪拌後、ハロゲン化銀を再び分散の後ゼラチンを添加し、55℃で分散した。

この乳剤を、pH 6.8に合わせた後、沃化カリウムを適量添加した。その後60℃で、チオ尿素ジオキサイド 0.5mg/AgX 1モル、チオ硫酸ナトリウム 2.1mg/AgX 1モル、及び塩化金酸 2.7mg/AgX 1モルを添加し、適正カブリが得られるまで熟成した。

熟成終了した乳剤に、デキストラン(Mw=68,000)を、合計が乳剤ゼラチンの35%を置換するように添加した。(各試料について、このデキストラン添加の有無は表1に示す)。その後、ビニルスルホン系硬膜剤または比較の硬膜剤を添加(種類及び量は表1参照)してから、下記の添加剤を加えて、乳剤塗布液を作成した。

得られた乳剤塗布液は銀量として支持体の片面当たり2.3 g/mlとなるよう塗布し、その上に後記組成の保護層液を、ゼラチン量として0.98 g/mlとなるように70 m/minのスピードで同時塗布し、2分25秒かけて乾燥し、表1に示す試料No.1

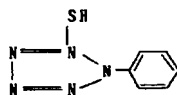
特開平4-19648 (10)

～10を得た。

(乳剤液塗布液の組成)

塗布液 1 ℓ 当たり

石灰処理オセインゼラチン	51 g
4-ヒドロキシ-6-メチル-	
1,3,3a,7-テトラザインデン	1.2 g
ハロゲン化銀乳剤 (銀換算)	0.6 モル



0.015 g

ニトロソ

0.05 g

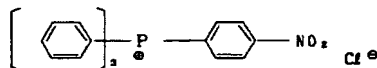
スチレンとブタンジエンの

コポリマー微粒子 (平均粒径 $0.03 \mu\text{m}$) 2.5 g

スチレンとマレイン酸のコポリマー 1.5 g

2,2-ジヒドロキシメチル-1-ブタノール

7.9 g

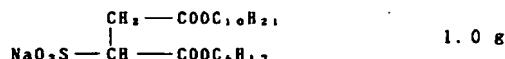
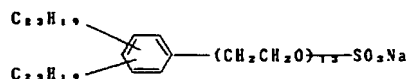


8 g

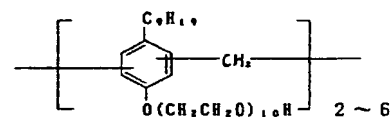
(保護層液)

塗布液 1 ℓ 当たり

石灰処理イナートゼラチン	68 g
酸処理ゼラチン	2 g



1.0 g



2 ~ 6

ルドックス AM

(コロイドシリカ、デュボン社製) 30 g

ポリメチルメタクリレート粒子 (マツト剤)

(投影面積平均粒径 $3.5 \mu\text{m}$) 1.2 g

また、下記処方にて多分散乳剤を調製し、単分散乳剤のときと同様にして表 1 の試料 No.11~13 を

作成した。

4%ゼラチン溶液 500 ml を 65°C で攪拌する中に 1%三塩化ロジウム 5 ml を加え、ついで 0.5 規定硝酸銀溶液 2000 ml 及び 0.5 規定の臭化カリウム溶液 1960 ml と 0.5 規定の沃化カリウム 40 ml の混合溶液を作成し、これを 100 分間で添加し、平均粒径 $0.4 \mu\text{m}$ の立方体沃臭化銀乳剤を得た。

このようにして得られた試料について、それぞれセンチメートル用光楔をかけて露光し、コニカ社製 SRX-501 自動現像機を用い、XD-SR 現像液、XF-SR 定着液で 45 秒現像処理を行い、各試料の感度、最低濃度を求めた。その結果を表 1 に示す。ここで感度は、得られた試料のベース濃度と最低濃度を引いて、光学濃度が 1.0 を与える時の光量の逆数を求め、表 1 の試料 No.1 の感度を 100 とした相対値で表した。

また、現像後の各試料について、次のように銀色調テストを行った。

(現像後の銀色調テスト)

試料 $30\text{cm} \times 30\text{cm}$ に、現像後の透過光濃度が 1.0

になるように露光したのち、自動現像機 SR-501

(コニカ株式会社製) を用いて、 35°C の現像液 XD-SR (同社製)、定着液 XF-SR (同社製) で現像、定着、水洗及び乾燥までを 45 秒で行う処理を行った。

このようにして得られた現像済試料を温度 50°C 、湿度 80% RH の湿湿度下で 7 日間放置した後、シャーカステンで観察し、透過光による銀色調を目視により判定した。

評価は次のように行った。

- A: 黒色
- B: やや赤味を帯びた黒色
- C: 赤味を帯びた黒色
- D: やや黄赤味を帯びた黒色
- E: 黄赤味を帯びた黒色

また、カバーリングパワーを次のように測定した。

(カバーリングパワーの測定)

試料に最大濃度となるような露光を与えた後、コダック D-90 現像液を用いて 20°C で 5 分間現像

し、続いてエース・フィックス定着液（コニカ製）で定着5分、毎分2ℓの流水で水洗、10分自然乾燥を行い、現像済試料を得た。得られた試料を蛍光X線分析法により銀量（mg/d ml）を測定し、濃度を銀量で割ってカバーリングパワーを求めた。

以上の結果を次の表1に示す。

表1より、本発明に係る試料は高濃度低カブリで、銀色調にも優れ、カバーリングパワーも良好であることがわかる。比較の試料は、これらいずれかの点で劣っており、本発明に係る試料が総合的に優秀である。

以下余白

表 1

試料 No.	デキストラン 添加の有無	硬 化 剤		濃 度	カブリ (最低濃度)	カバーリング パワー	銀色調	備 考
		種 類	添 加 量 (mg/gゼラチン)					
1	無	A	24	100	0.04	70	C	比 較
2	有	A	24	108	0.03	95	B	比 較
3	無	H-1	36	105	0.03	69	C	比 較
4	有	H-1	36	120	0.01	101	A	本発明
5	有	H-10	30	110	0.01	100	A	本発明
6	有	H-12	30	118	0.00	98	B	本発明
7	有	H-18	40	112	0.01	101	A	本発明
8	有	H-21	34	115	0.00	103	A	本発明
9	有	H-12 H-1	15 20	117	0.00	100	A	本発明
10	有	H-20 H-18	20 22	113	0.01	101	A	本発明
11	無	A	24	60	0.04	72	C	比 較
12	有	A	24	62	0.03	100	C	比 較
13	有	H-1	36	65	0.04	101	A	比 較

A：比較硬化剤（C80）。

特開平4-19648 (12)

実施例 - 2

下記処方により単分散乳剤を調製した。

(イ)

硝酸銀	170 g/AgX 1% _B
アンモニア水 (28%)	当量
水	210 ml/AgX 1% _B

(ロ')

ゼラチン	170 g/AgX 1% _B
臭化カリウム	170 g/AgX 1% _B
沃化カリウム	3.5 g/AgX 1% _B
ヘキサクロロイリジウム (Ⅲ) 酸カリウム	
水	900 ml/AgX 1% _B

(ハ)

臭化カリウム	145 g/AgX 1% _B
水	500 ml/AgX 1% _B

(ニ)

酢酸 pH 6.0に中和する量

まず、40℃で (イ) 液の 1/10と (ロ') 液を
乳剤調製用の反応釜に同時に、回転数 300回転/
分のプロペラ型攪拌器で攪拌しながら、15分間で

添加した。次いで (イ) 液の 9/10と (ハ) 液を
ダブルジェット法で、流量を調節しながら添加し
た。以下実施例 - 1 の場合と同じ方法で脱塩、カ
ブリ熟成を行った。

また、実施例 - 1 の場合と同様の添加剤を含有
した乳剤を作成し、乳剤塗布液を調製し、実施例
- 1 と同じ方法で塗布・乾燥し、表 2 に示した試
料 No14~No21を得た。但し、感度は表 2 の試料 No
14の感度を 100とした相対値で表した。

表 2 から、本実施例においても、本発明に係る
試料は優れた性能を示すことがわかる。

以下余白

表 2

試料 No	デキストラン 添加の有無	硬化剤		感度	カブリ (最低濃度)	カバーリング パワー	銀色調	備 考
		種 類	添加量 (mg/gゼラチン)					
14	無	A	24	100	0.04	69	C	比 較
15	有	A	24	103	0.04	97	A	比 較
16	無	H-1	36	98	0.03	66	C	比 較
17	有	H-1	30	121	0.00	102	A	本発明
18	有	H-12	30	123	0.01	101	A	本発明
19	有	H-18	40	117	0.00	99	A	本発明
20	有	H-21	34	118	0.01	101	A	本発明
21	有	H-20 H-18	20 22	115	0.00	101	A	本発明

A : 比較硬化剤 (CHO)。

特開平4-19648 (13)

〔発明の効果〕

上述の如く本発明の直接ポジハロゲン化銀写真感光材料は、高感度であり、かつ高画質であって、例えば銀色調に優れるという効果を有する。

特許出願人 コニカ株式会社
代理人弁理士 高 月 亨

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

(57) [Claim(s)]

[Claim 1] In direct positive silver halide photosensitive material which has a direct positive silver halide emulsion layer of at least one layer on one [at least] field of a base material A silver halide particle of a silver halide emulsion of this direct positive silver halide emulsion layer which constitutes any one layer at least is mono dispersion nature. Even if there are few hydrophilic colloid layers which contain a dextran in this halogenation emulsion layer, and constitute this direct positive silver halide photosensitive material either, and one layer Direct positive silver halide photosensitive material characterized by hardening by at least one vinyl sulfone system hardening agent.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[Industrial Application]

This invention relates to the direct positive mold silver halide photosensitive material which is high sensitivity and is excellent in image quality in detail about direct positive silver halide photosensitive material.

[Background of the Invention]

Usually, if silver halide photosensitive material is exposed and developed by the light of the sensitization region of this sensitive material, optical density will increase with the increment in light exposure, the maximal value will be reached in a certain light exposure, but when light exposure is increased further, the phenomenon in which optical density falls is seen. This phenomenon is called the solarization.

Therefore, when suitable fogging to which optical density reaches the maximal value is beforehand

THIS PAGE BLANK (USPTO)

given to a silver halide emulsion optically or chemically, a solarization happens by exposure and a positive image can be obtained directly. The sensitive material using such reversal is called the direct positive mold silver halide photosensitive material (henceforth direct positive mold sensitive material) of a fogging nucleus destructive mold.

This kind of direct positive mold sensitive material is used for the copy of for example, various photographs.

The technical problem which should be solved partly remains in this conventional kind of direct positive silver halide photosensitive material. One of them is the problem of suitable high-sensitivity-izing. That is, as a silver halide emulsion in this kind of sensitive material, many large silver halide particles of particle size distribution were used conventionally. For this reason, it could not say that the optimal chemical sensitization was altogether made to the particle of each particle size, and the sensitivity which each silver halide particle therefore owns originally was not fully pulled out.

Moreover, also in the field of direct positive silver halide photosensitive material, to be high definition is demanded like other sensitive material. For example, conventionally, since X-ray photograph sensitive material is a black-and-white picture which sees the developed silver image with a direct naked eye, and is made into the information source, it serves as a factor with very important color tone, graininess, resolution, or sharp nature of the silver which forms, the image quality, i.e., the image silver, in this case, etc. Especially the color tone of a silver image influences the tone (tone) of an image, and to be a black tone without the low concentration section ($D=1.0$ about section) of the silver image obtained wearing redness or the yellowy red taste is strongly desired also from on the diagnosis.

Therefore, when direct positive silver halide photosensitive material also copies and saves an X-ray photograph image, to be the same as that of the above is demanded.

Although much proposals, such as amelioration by the approach or color tone agent from the object disposition upper surface, are made to these failures mentioned above in the field of various kinds of sensitive material from before, all invite the load to a photograph property top, and cannot say easily that it is enough.

[Objects of the Invention]

The purpose of this invention solves an above-mentioned trouble, and can fully attain high sensitivity-ization, and its image quality is good and is to offer the direct positive silver halide photosensitive material which is excellent in for example, the silver color tone after development.

[Elements of the Invention]

this invention person came to make a header and this invention for the purpose of an examination

THIS PAGE BLANK (USPTO)

result and this invention being attained by the following configurations variously from the actual condition which was mentioned above.

That is, in direct positive silver halide photosensitive material with which the above-mentioned purpose has a direct positive silver halide emulsion layer of at least one layer on one [at least] field of a base material, a silver halide particle of a silver halide emulsion of this direct positive silver halide emulsion layer which constitutes any one layer at least is mono dispersion nature. And one layer was attained by direct positive silver halide photosensitive material characterized by hardening by at least one vinyl sulfone line hardening agent even if there were few hydrophilic colloid layers which contain a dextran in this silver halide emulsion layer, and constitute this direct positive silver halide photosensitive material either.

Hereafter, this invention is explained further in full detail.

Although direct positive mold silver halide photosensitive material of this invention has a direct positive silver halide emulsion layer of at least one layer on one [at least] field of a base material, it consists of silver halide emulsions with any one following layer at least of a direct positive silver halide emulsion layer. That is, a silver halide particle of this silver halide emulsion is mono dispersion nature, and this silver halide emulsion contains a dextran. Such an emulsion may be suitably called "an emulsion of this invention" below.

In this specification, mono dispersion nature means that coefficient of variation about particle

diameter is 0.20 or less. Namely, standard deviation S

$$S = \sqrt{\frac{\sum (\bar{r} - r_i)^2 n_i}{\sum n_i}}$$

$$V C = \frac{S}{\bar{r}}$$

It is come out and given and is coefficient of variation VC.

It is come out and given. r_i is the particle size of a silver halide particle, \bar{r} is mean particle diameter, and coefficient of variation breaks standard deviation of particle size by mean particle diameter. Therefore, the mono dispersion nature of an emulsion in this specification is defined by $S/\bar{r} \leq 0.20$. In addition, when only calling it mono dispersion nature, it means that it is mono dispersion substantially.

Although in the case of a spherical silver halide particle a particle size here is the diameter and was converted at a ball of volume equal in the case of a particle of a configuration except spherical, it is

THIS PAGE BLANK (USPTO)

a diameter.

It can ask for particle size with a centrifugal separation mold Stokes diameter measuring instrument, and it can be measured with an electron microscope photograph.

A thing of a monolayer configuration also from direct positive mold sensitive material of a multilayer configuration is [that what is necessary is just to have a direct positive mold silver halide emulsion layer of at least one layer in one / at least / field of a base material therefore] sufficient as silver halide photosensitive material of this invention. If it is a monolayer, an emulsion of this invention will be made included in this layer. An emulsion of this invention should just be contained in at least one of layers [them] with a multilayer configuration.

An emulsion layer can be formed in both sides of a base material. In that case, spreading of an emulsion of this invention exists. It may be both sides or you may be only one field.

A silver halide emulsion of this invention and other emulsions of others which are used together if needed may be prepared using any of a neutral process, acid process, and the ammonia method.

Moreover, although alligation, such as a single jet process and a double jet process controled double jet method, can be used, a controled double jet method which carries out particle growth is desirable, controlling pH, pAg, etc. especially.

A silver halide particle which constitutes a direct positive mold silver halide emulsion of this invention may make an inorganic desensitizer contain inside a crystal.

as an inorganic desensitizer -- the [periodic-table] -- for example, a rhodium salt of a VIII group's fusibility metal salt, an iridium salt, etc. are mentioned. As for these fusibility salts, it is desirable to add in 10⁻⁸ to ten⁻² mols preferably per one mol of silver halides, and to add to an emulsion as an aqueous solution by 10⁻⁵ to ten⁻³ mols more preferably at the time of silver halide particle preparation.

An emulsion can also be obtained for a silver halide particle as a core / a shell mold particle, although any of a silver chloride, a salt silver bromide, a silver bromide, iodine silver bromide, and salt iodine silver bromide are sufficient as a halogen presentation of a core silver halide in this case, a silver chloride, a salt silver bromide, a silver bromide, and salt iodine silver bromide are desirable, and iodine silver bromide which contains 0-80-mol % of a silver bromide especially is desirable.

As crystal habit, any are sufficient as a cube form, 14 face pieces, eight face pieces, a globular shape, a potato form, etc.

A halogen presentation of a shell silver halide is a silver bromide or iodine silver bromide preferably [what has a solubility product smaller than a core silver halide is desirable, and] (in the case of iodine silver bromide, it is desirable that silver iodide is less than [6 mol %]). As a ratio of shell to a core, as a mole ratio, 1:100-10:1 are common, are desirable, and are 1:10-5:1 more preferably.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

As crystal habit of a silver halide particle after shell formation, any of a cube form, 14 face pieces, eight face pieces, a globular shape, and a potato form are sufficient, as a particle size, 0.1-2.0 micrometers is desirable and it is more desirable that it is 0.15-1.0 micrometers.

Although suitable fogging is given to a direct positive mold silver halide emulsion used for this invention, generally this can be formed by using a reducing agent and a gold compound to a silver halide emulsion. at least one or more compounds chosen from a thiosulfate and/or a thiocyanate are lived together -- making -- turnips -- **** -- or a reducing agent and a gold compound -- turnips -- **** -- after -- a thiosulfate -- and/or, still better fogging is given by making at least one or more compounds chosen from a thiocyanate contain.

In this invention, although fogging is given, for example by above-mentioned method, before giving fogging, a good omission can be obtained by adding a water-soluble iodide to a silver halide emulsion. Iodides, such as ammonium, a potassium, a lithium, and sodium, are mentioned as a water-soluble iodide, and a desirable addition is one to water-soluble iodide 10 millimol per one mol of silver halides. When fewer than this, it compares that an addition is this range, when there are more omissions good than this, it compares, and sufficient maximum density is obtained, and concentration does not fall during conservation.

a silver halide -- turnips -- **** -- conditions -- although it can change broadly, generally, pH is within the limits of 5.5-9, and is in pH 6-7 more preferably. Moreover, generally pAg is within the limits of 6.5-8.5 preferably, and, generally a range of 40 degrees C - 100 degrees C of temperature is 50 degrees C - 70 degrees C more preferably.

turnips -- **** -- between -- hydrophilic protective colloid like gelatin to which suspension of the silver halide particle is carried out is preferably used at a rate of 30-200g per one mol of silver halides.

As a reducing agent which can be used for fogging grant in this invention, organic reducing agents, such as an organic amine compound like an aldehyde compound like formalin, a hydrazine, triethylenetetramine, thiourea dioxide, and an imino-amino-methane sulfinic acid, an inorganic reducing agent like stannous chloride, or a reducing agent like amine borane can be mentioned as a suitable thing.

Although concentration of a reducing agent used may be variously changed for a silver halide particle, the application purpose, etc. and it changes with classes of reducing agent further, generally it is within the limits of 0.001 to 1.00 millimol per silver halide mol preferably.

Moreover, a gold compound which can be used for fogging grant in this invention is usually univalent or trivalent fusibility gold salt, for example, chlorauric acid, thiocyanic acid gold, Krol auric acid sodium, a Krol auric acid potassium, a bromine auric acid potassium, an iodine auric acid

THIS PAGE BLANK (USPTO)

potassium, a golden potassium cyanide, a golden thiocyanogen-ized potassium, thio maleic-acid golden sodium, gold thioglucose, etc. can be used for it.

Although the amount of this gold compound used may change with size presentations or the application purposes of a silver halide particle etc., generally, it is within the limits of 0.0001 to 0.1 millimol per one mol of silver halides preferably, and is within the limits of 0.005 to 0.05 millimol more preferably, and a good result is obtained when using by low concentration.

Moreover, as an example of a thiosulfate which can be used for this invention, and a thiocyanate, a sodium thiosulfate, ammonium thiosulfate, a potassium thiocyanate, ammonium thiocyanates, or such complex salt can be mentioned as a suitable thing, and generally these compounds are preferably used in the range of 0.0003 to 10.0 millimol per one mol of silver halides, and are more preferably used by 0.005 to 0.5 millimol. The stage to use salts of these thiosulfates and a thiocyanate may be during fogging formation or after fogging formation, before giving fogging with a reducing agent and gold, but to the amount of the necessity used change and add especially after fogging formation by the use stage, generally increase in quantity is required.

Next, in a direct positive silver halide emulsion layer which an emulsion of this invention constitutes, in more than two-layer, at least one of them contains a dextran.

Although various kinds of things can be used as a dextran in this invention, a dextran used preferably reduces molecular weight by partial part depolymerization method according a native dextran which acts on sucrose liquid and is obtained in dextran sucrase separated from culture medium of dextran production bacilli, such as *Leuconostoc* and *MEZENTEROIDESU*, or these bacilli to an acid, alkali, an enzyme, etc. desirable weight average molecular weight of a dextran used for this invention -- 10,000 to 300,000 -- more -- desirable -- 15,000 to 100,000 -- it is 20,000 to 70,000 still more preferably.

As for a dextran used for this invention, it is desirable preferably weight [of 5-50] % of all binders in a direct positive silver halide emulsion made to contain and to add so that it may especially become 30 - 40% of the weight.

Moreover, a still better result can be obtained by making a nonphotosensitivity gelatin layer which adjoins a direct positive silver halide emulsion layer contain a dextran.

In this invention, when a dextran may be added also in a nonphotosensitivity gelatin layer prepared in the outermost layer of sensitive material and it adds to these nonphotosensitivity gelatin layer, as for the addition, it is desirable that it is 30 or less % of the weight per amount of binders of an addition used.

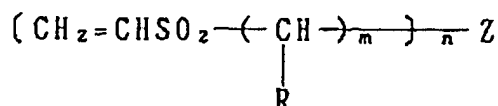
Although the stage to add this dextran to a silver halide emulsion is good always, spreading before after chemical ripening is suitable.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Next, although one layer hardens by hardening agent of a vinyl sulfone system even if there are few hydrophilic colloid layers which constitute direct positive silver halide photosensitive material of this invention either, this hardening agent is explained below.

Although a vinyl sulfone system hardening agent which can be used for this invention is arbitrary, it is the compound which has at least two or more vinyl sulfone radicals in 1 molecule preferably. As a vinyl sulfone system hardening agent which brings about especially an effect of this invention more greatly, a compound expressed with the following general formula [I] can be mentioned.

一般式 (I)



Among a general formula [I], R expresses a hydrogen atom or a low-grade alkyl group, and is a hydrogen atom and a methyl group preferably. Z is the radical of n ** containing each at least one atom of oxygen, nitrogen, and a sulfur atom, and an atom contained in Z has an oxygen atom or a desirable nitrogen atom. 1 or 2n of m is 2 or 3.

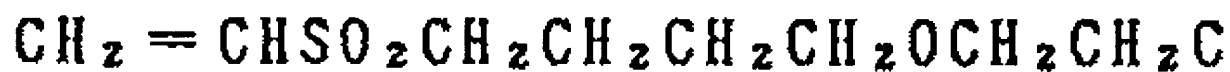
Next, an example of a compound expressed with a general formula [I] which can be preferably used for this invention is given. However, although it is natural, it is not limited to instantiation below.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

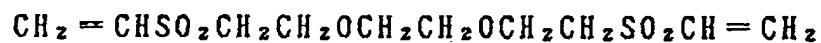
H - 1



H - 2



H - 3

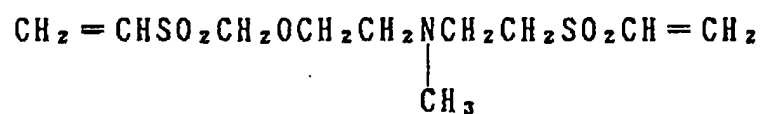


H - 4

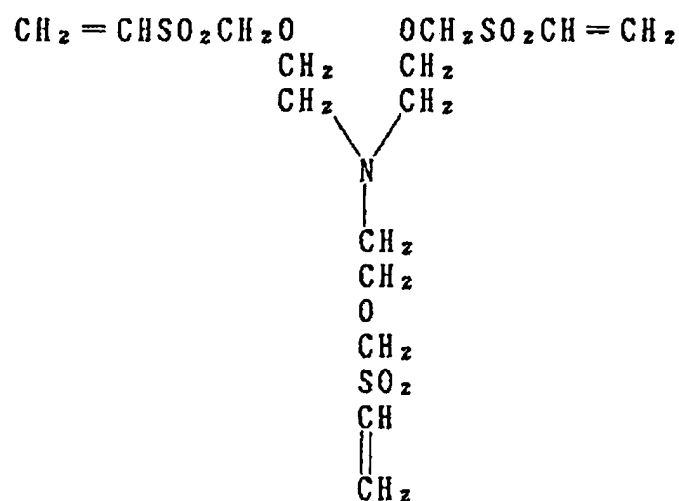


THIS PAGE BLANK (USPTO)

H - 5



H - 6

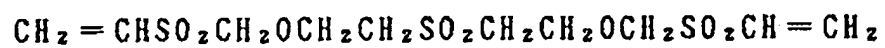


H - 7

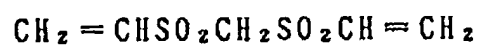


THIS PAGE BLANK (USPTO)

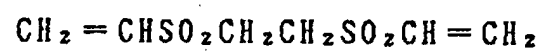
H - 8



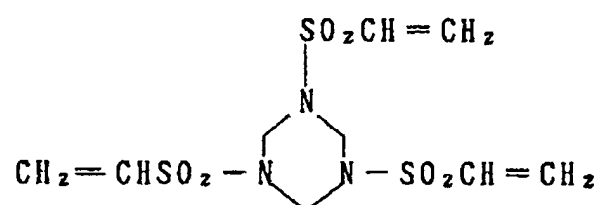
H - 9



H - 10

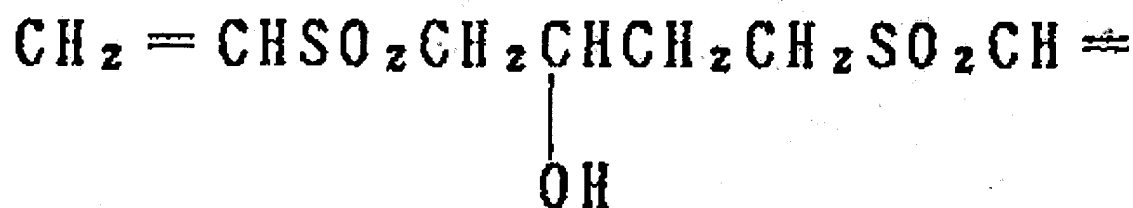


H - 11



THIS PAGE BLANK (USPTO)

H - 12



H - 13

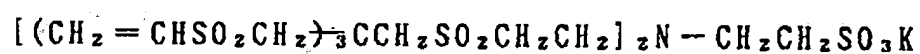


H - 14

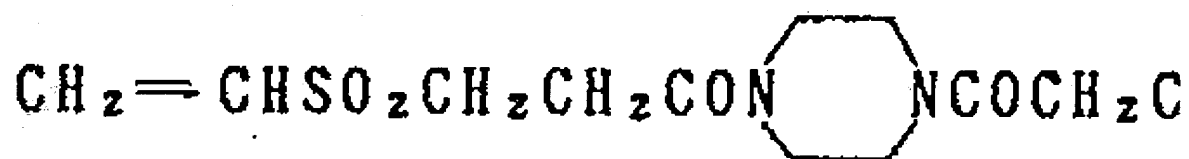


THIS PAGE BLANK (USPTO

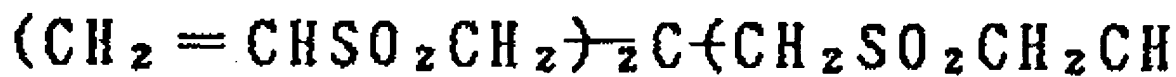
H - 15



H - 16

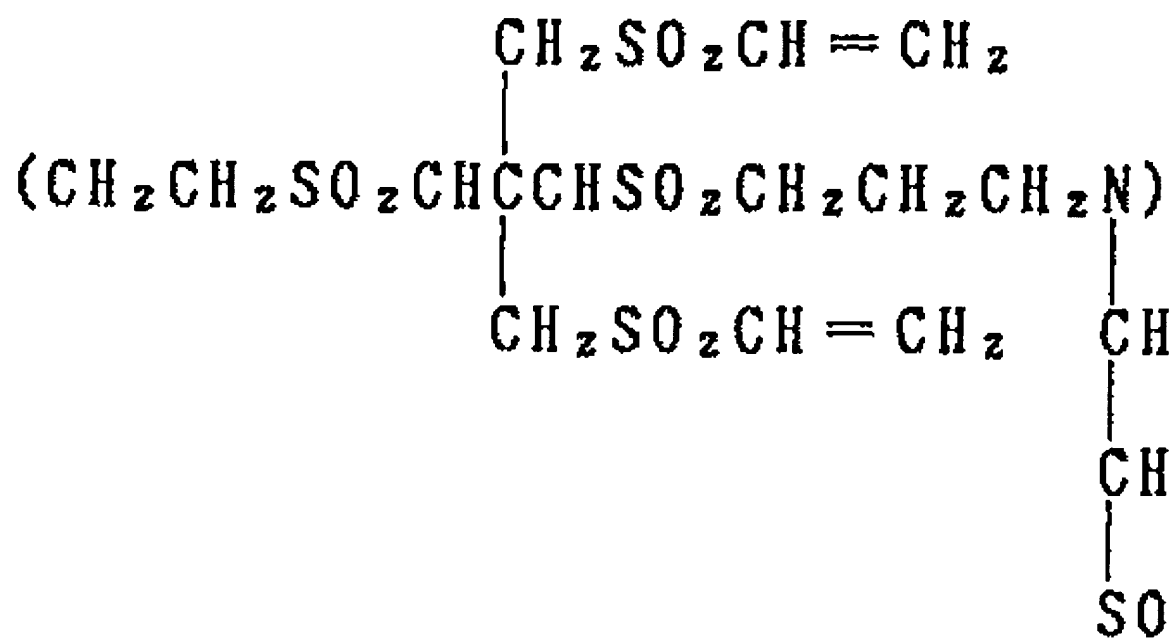


H - 17



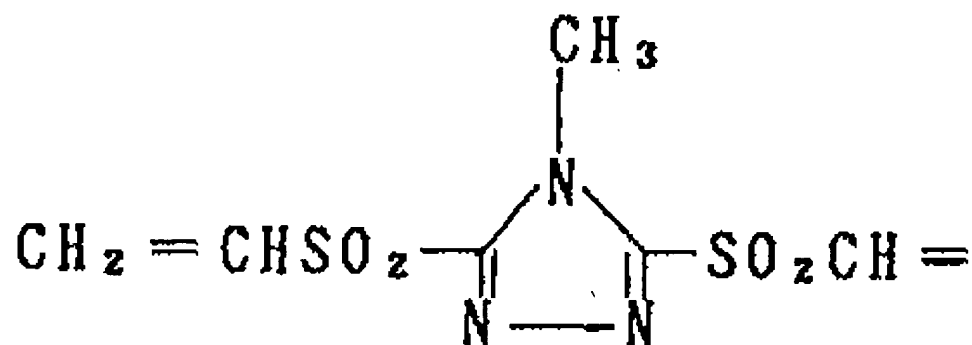
THIS PAGE BLANK (USPTO)

H - 18



THIS PAGE BLANK

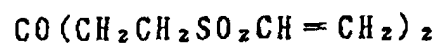
H - 19



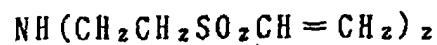
H - 20



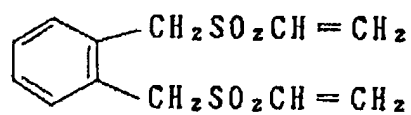
H - 21



H - 22

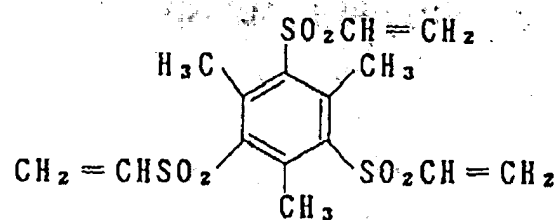


H - 23

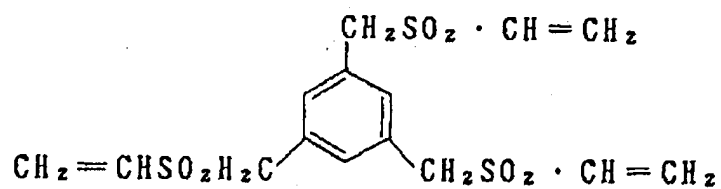


THIS PAGE BLANK (USPTO)

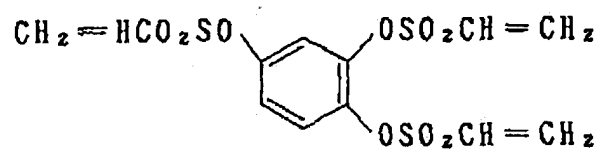
H - 24



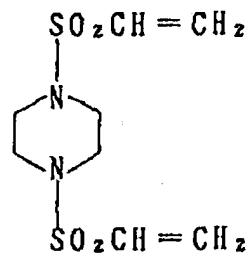
H - 25



H - 26

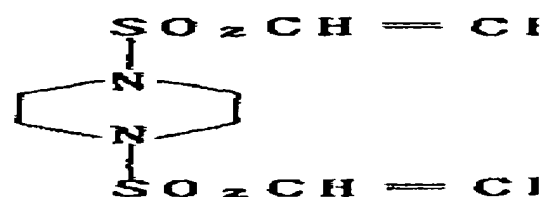


H - 27

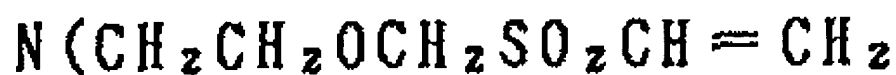


THIS PAGE BLANK (USPTO)

H - 27



H - 29



H - 30

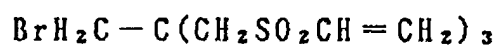


THIS PAGE BLANK (USPTO)

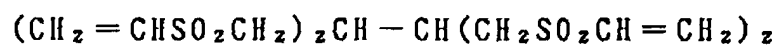
H - 31



H - 32



H - 33

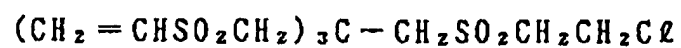


H - 34

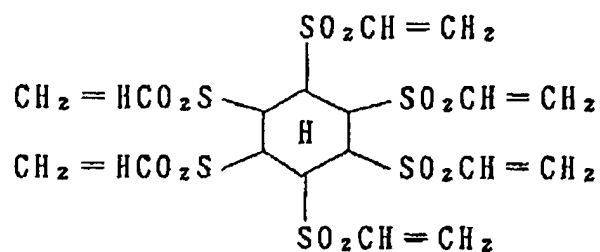


THIS PAGE BLANK (USPTO)

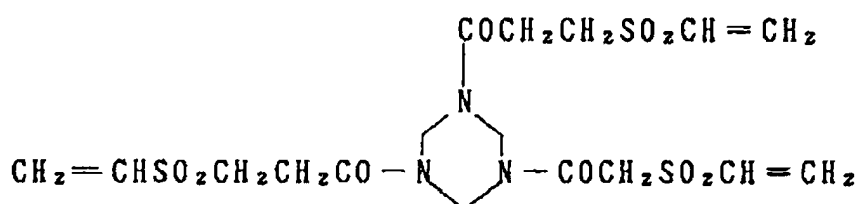
H - 35



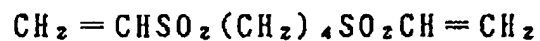
H - 36



H - 37



H - 38



The amount of vinyl sulfone system hardening agent used to be used can be chosen as arbitration

THIS PAGE BLANK (USPTO)

according to the purpose. Usually, it can be preferably used in 0.01 - 20wt% to hydrophilic colloid, such as desiccation gelatin which should be hardened. It is especially used in 0.05 - 10wt% preferably.

In silver halide photosensitive material of this invention, especially a layer using these hardening agents is not limited, but a silver halide emulsion layer can be used for any hydrophilic colloid layers (preferably gelatin content photograph layer), such as a nonphotosensitivity layer, for example, an antihalation layer, a back layer, a filter layer, the middle class, and a protective layer, from the first.

In this invention, a hardening agent may be used independently, or may be mixed two or more sorts and may use a vinyl sulfone system hardening agent. Moreover, even if it uses together with other well-known hardening agents and uses conventionally, it does not interfere.

A desirable vinyl sulfone system hardening agent used for this invention, It comes, whenever it is indicated by German country JP,1,100,942,B. For example, an aromatic series system compound, An alkyl compound which came whenever it was indicated by JP,44-29622,B and 47-25373, and was combined with a hetero atom, It comes, whenever it is indicated by JP,47-8736,B. A sulfonamide, an ester system compound, It comes, whenever it is indicated by JP,49-24435,A, whenever it is indicated by 1, 3, 5-tris [beta-vinyl sulfonyl-propionyl]-hexahydro-s-triazine, or JP,51-44164,A, it comes, and an alkyl system compound etc. is included.

In addition, a vinyl sulfone system hardening agent which can be used for this invention includes a resultant which a compound which has a vinyl sulfone radical, a radical which reacts, and a water-soluble radical, for example, diethanolamine, thioglycolic acid, sarcosine sodium salt, and taurine sodium salt are made to react to a compound which has at least 3 vinyl sulfone radical in the molecular structure in addition to the above-mentioned instantiation compound, and is acquired. Other additives for photographs can be added in a direct positive mold silver halide emulsion for constituting sensitive material of this invention. As a stabilizer, water-soluble mineral salt, such as a thing indicated by JP,49-16053,B, 49-12651, JP,48-66828,A, etc. or triazoles, aza-indenes, a benzo thiazolium compound, a mercapto compound or cadmium, cobalt, nickel, manganese, and zinc, may be included.

Hydrophilic polymer of gelatin, a gelatin derivative, and the Pori (N-hydroxyl alkyl) beta alanine derivative that graft-ized ethylene oxide polyvinyl alcohol, polyvinyl acrylate, a polyvinyl pyrrolidone, cellulose ether, partial hydrolysis cellulose acetate, and given in JP,49-20530,B can be further included in a silver halide emulsion used for this invention as protective colloid.

Furthermore, a distributed polymerization vinyl compound is also made to contain as a binder for emulsions, and it gets. For example, it is a desirable thing also from a point of improvement in film

THIS PAGE BLANK (USPTO)

physical properties that use polymeric latex of a partial saturation ethylene system monomer which carried out the emulsion polymerization to the bottom of existence of an activator indicated by JP,49-32344,B, and the 2nd cerium salt indicated by JP,49-20964,B, and a partial saturation ethylene system monomer, polymeric latex which graft-ized make a high molecular compound which has a hydroxyl group contain.

PAGE BLANK (USPTO)